第29卷 第9期 材料研究学报 Vol. 29 No. 9
2015年9月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2015

Cr含量对Nb-Si基超高温合金组织和室温断裂韧性的影响*

张 松 郭喜平

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072)

摘 要 采用真空非自耗电弧熔炼的方法制备了4种名义成分为Nb-22Ti-16Si-4Hf-3Al-*x*Cr (*x* = 0, 3, 5和10, 原子分数, %) 的合金, 并于1450℃保温50 h进行了均匀化处理, 研究Cr含量对Nb-Si基超高温合金电弧熔炼态和热处理后组织, 及其电弧熔炼态下室温断裂韧性的影响。结果表明: 添加Cr没有改变硅化物的晶型(均为γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$), 但其含量随Cr含量的增加而增加, 而Nbss/γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$共晶的含量则逐渐降低; 添加Cr还促进了Nbss/(Nb, *X*)$_5$Si$_3$/Cr$_2$(Nb, *X*) 三相共晶的形成, 且该共晶的含量随合金中Cr含量的增加而增加。经1450℃/50 h热处理后, 原电弧熔炼态的Nbss枝晶和共晶组织消失, 且合金组织明显变得均匀。Cr含量为0, 3%和5%的合金组成相为Nbss和γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$, 而在Cr含量为10%的合金中则出现了Nbss, γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$和Cr$_2$(Nb, *X*)的三相平衡组织。电弧熔炼态下合金的室温断裂韧性随Cr含量的增加呈现降低的趋势。

关键词 金属材料, Nb-Si基超高温合金, 电弧熔炼态, 热处理, 室温断裂韧性, Cr含量

分类号 TG146.4 文章编号 1005-3093(2015)09-0641-08

Effect of Cr Addition on the Microstructure and Room-temperature Fracture Toughness of Nb-Si Based Ultra-high Temperature Alloys

ZHANG Song GUO Xiping**

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51371145, 51071124, 51431003 and U1435201, and Special Research Fund for Doctoral Disciplines in Colleges and Universities of Ministry of Education, China, No. 20096102110012.

Manuscript received September 30, 2014; in revised form December 16, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)88494873, E-mail: xpguo@nwpu.edu.cn

ABSTRACT Four Nb-Si based ultra-high temperature alloys with compositions of Nb-22Ti-16Si-4Hf-3Al-*x*Cr (*x* = 0, 3%, 5% and 10%, atomic fraction) were prepared by vacuum non-consumable arc melting and then heat-treated at 1450℃ for 50 h. The effects of Cr content on the microstructure and room-temperature fracture toughness of the alloys were investigated. The results showed that the Cr addition did not change the crystal structure of the silicide γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$. The amount of γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$ rose while that of the eutectic Nbss/γ(Nb, *X*)$_5$Si decreased with the increasing Cr content. Furthermore, a low melting point of three-phase eutectic composed of Nbss, (Nb, *X*)$_5$Si$_3$ and Cr$_2$(Nb, *X*) was observed in Cr-containing alloys and its amount gradually increased with the increasing Cr addition. After 1450℃/50 h heat-treatment, the original Nbss dendrites as well as eutectic colonies disappeared, and the microstructural uniformity was significantly ameliorated. The alloys with 0, 3% and 5% Cr were all composed of phases Nbss and γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$, while three-phase equilibrium of Nbss, γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$ and Cr$_2$(Nb, *X*) was observed in the alloy with 10% Cr. However, the room-temperature fracture toughness of the as-cast alloys exhibited a decreasing trend with Cr addition.

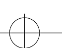
KEY WORDS metallic materials, Nb-Si based ultra-high temperature alloy, arc-melting, heat-treatment, room-temperature fracture toughness, Cr addition

近30年来, 航空技术的发展要求涡轮叶片材料具有更高的耐温能力, 优异的高温抗蠕变性能和高温抗氧化性能[1]。然而, 目前广泛应用的第三代Ni基单晶高温合金的使用温度已达1150℃[2], 接

* 国家自然科学基金51071124, 51371145, 51431003, U1435201和高等学校博士点基金20096102110012资助项目。

2014年9月30日收到初稿; 2014年12月16日收到修改稿。

本文联系人: 郭喜平, 教授



近其使用温度的极限, 因此急需开发后继的新型高温金属结构材料。Nb-Si基超高温合金 (即Nb-Si基共晶自生复合材料), 由于其高熔点(约1750℃)、低密度 (6.6-7.2 g/cm^3)以及较好的高温强度和室温断裂韧性, 有望在1200-1450℃之间使用, 成为极具潜力的航空发动机高温涡轮叶片材料的候选者[3,4]。

Nb-Si基超高温合金的组织主要由铌基固溶体(Nbss) 和硅化物 (包括(Nb, X)$_5$Si$_3$和(Nb, X)$_3$Si) 构成。当合金中添加一定含量的Cr时还会生成Cr$_2$(Nb, X) Laves相[1,3]。(Nb, X)$_5$Si$_3$有3种晶型, 即α(Nb, X)$_5$Si$_3$ (四方D8$_l$, Cr$_5$Si$_3$型结构), β(Nb, X)$_5$Si$_3$ (四方D8$_m$, W$_5$Si$_3$型结构) 和γ(Nb, X)$_5$Si$_3$ (六方D8$_8$, Mn$_5$Si$_3$型结构)。铌基固溶体为韧性相, 而硅化物属于强化相, 二者所构成的共晶自生复合材料在高低温力学性能方面弥补各自的不足, 达到了较好的平衡[4]。但该合金的高温抗氧化性能较差, 从而限制了其在航空等领域的应用。为了提高合金的综合性能, 研究者们已对Nb-Si系合金进行了多元合金化。目前, 在Nb-Si系合金中添加的合金化元素主要包括Ti、Al、Sn、B、Mo、W、Hf、V、Cr、Fe、Ta和C等[5-17]。其中, 添加Ti可以提高合金的韧性和延展性, 并改善其高温抗氧化性能[5,6]; 加入Al和Sn能提高合金的高温抗氧化性能并对其组成相产生重要的影响, 但对塑韧性不利[7-9]; B有细化晶粒和稳定α(Nb, X)$_5$Si$_3$的作用[10,11]; Mo和W等能通过固溶强化作用提高合金的力学性能[12]。添加Hf可以促进γ(Nb, X)$_5$Si$_3$的形成并改善合金的高温抗氧化性能[13,14]。添加V可以促进α(Nb, X)$_5$Si$_3$的形成并提高合金在室温下的屈服强度[15]。

添加Cr可改善合金的高温抗氧化性能, 但对其韧塑性不利; 且加入Cr会促进Cr$_2$(Nb, X) Laves相的形成 (但也会抑制 (Nb, X)$_3$Si的形成)[9,16]。迄今为止, 有关Cr的合金化研究主要集中在简单的三元或四元体系中, 而在多元合金体系中的研究相对较少。陈等[17]研究了Cr含量 (分别为0, 10, 14和20, 原子分数, %, 下同) 对多元Nb-Si基超高温合金组织及抗氧化性能的影响, 但没有涉及有关合金平衡组织和力学性能等方面的研究。因此, 从提高合金的综合性能及其成分设计等方面考虑, 系统研究Cr含量对多元Nb-Si基超高温合金组织及性能的影响显得尤为重要。本文主要研究了Cr含量 (≤10%) 对Nb-Ti-Si-Hf-Al系合金电弧熔炼态和经1450℃/50 h热处理后的组织及电弧熔炼态下室温断裂韧性的影响。

1 实验方法

采用真空非自耗电弧熔炼法制备了4种名义成分为Nb-22Ti-16Si-4Hf-3Al-xCr (x = 0, 3, 5和10, %) 的Nb-Si基超高温合金, 每一个合金锭都经过6次反复熔炼以确保其成分均匀。采用电火花线切割的方法切取8 mm × 8 mm × 8 mm的试样, 其中一部分用于电弧熔炼态组织分析, 另一部分用于热处理实验。热处理工艺为: 将不同Cr含量的试样置于超高温高真空热处理炉内, 当真空度达到1 × 10^{-3} Pa时开始加热, 升温速率控制在14℃/min左右; 当炉温达到1000℃时停止抽真空, 并向炉内充入高纯氩气进行保护; 当温度升到1450℃时保温50 h, 保温结束后试样随炉冷却至室温。用100-2000#的SiC水砂纸将试样表面逐级打磨并抛光, 然后在无水乙醇中超声波清洗10 min后吹干备用。采用带有单边切口的三点弯曲试样测定室温断裂韧性, 测试在Instron3382万能力学试验机上进行, 试样尺寸为2.5 mm × 5 mm × 30 mm, 未预制疲劳裂纹。

使用Panalytical X' Pert PRO型X射线衍射仪 (XRD) 和配有能谱仪 (EDS) 的Supra-55型扫描电镜 (SEM) 对电弧熔炼态及热处理试样的组织进行观察与分析。采用Image-Pro Plus 6.0型高分辨图像分析软件对合金组织中各相的面积百分数进行分析。为了便于描述, 在本文中将用xCr-AC和xCr-HT (x = 0, 3, 5和10)来表示这4种合金的电弧熔炼态和热处理试样, 其中AC代表电弧熔炼态试样, 而HT代表热处理试样。

2 结果与讨论

图1a和b分别为Nb-Si基超高温合金电弧熔炼态和热处理试样的XRD谱。由图1a可知, 0Cr-AC, 3Cr-AC和5Cr-AC合金的组成相均为Nbss和γ(Nb, X)$_5$Si$_3$, 而10Cr-AC合金中的组成相为Nbss, γ(Nb, X)$_5$Si$_3$和Cr$_2$(Nb, X)。可见, 添加Cr没有影响硅化物的晶型, 但较高的Cr含量会促进Cr$_2$(Nb, X) 的形成。经1450℃/50 h热处理后, 4种合金中的相组成均没有发生改变, 如图1b所示。

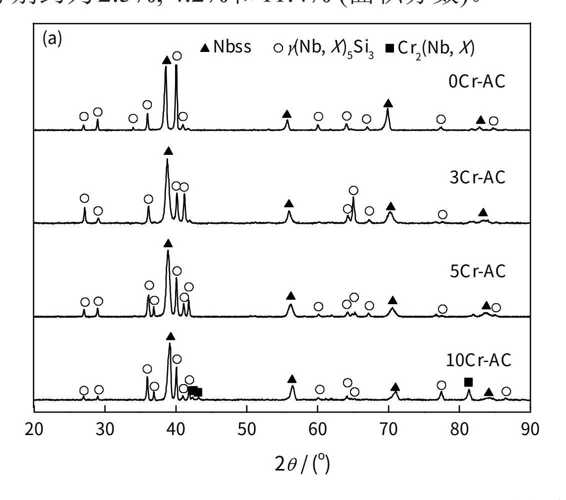
2.1 电弧熔炼态组织

图2为不同Cr含量合金电弧熔炼态组织的电子背散射 (BSE) 像。由图可见, 这4种合金均为过共晶合金, 且随着Cr含量的增加, 合金组织发生了较为明显的变化。表1给出了这些合金中各组成相的成分。结合XRD, BSE和EDS分析结果可知, 0Cr-AC合金组织主要由初生γ(Nb, X)$_5$Si$_3$ (呈近似六边形或不规则"H"型形貌), Nbss枝晶和Nbss/γ(Nb, X)$_5$Si$_3$

共晶构成, 如图2a所示。当合金中添加不同含量的Cr时, 其组织主要由初生γ(Nb, X)$_5$Si$_3$ (仍呈近似六边形或不规则"H"型形貌, 但这两种形貌的初生硅化物所占的比例随Cr含量的增加而变化, 下文中讨论), Nbss枝晶, Nbss/γ(Nb, X)$_5$Si$_3$共晶及一定量的黑色组织构成, 如图2b~d所示。该黑色组织(图2b~d中方框内所指) 主要分布在Nbss/γ(Nb, X)$_5$Si$_3$共晶胞之间的连接区域, 其含量随合金中Cr含量的增加呈明显增加的趋势, 在3Cr-AC, 5Cr-AC和10Cr-AC合金中分别约为2.5%, 4.2%和11.4% (面积分数)。

对BSE像进行观察可得知, 当合金中的Cr含量较低时(0, 3%和5%), 其组织中"H"型初生硅化物占总初生硅化物的比例随Cr含量的增加而降低, 在5Cr-AC合金中几乎观察不到这种形貌的初生硅化物; 但当合金中的Cr含量增加至10%时, 其比例又明显增加, 这可能是由于添加较高Cr含量大大促进Cr$_2$(Nb, X)的形成所导致的。

定量金相分析结果表明, 初生硅化物的含量随合金中Cr含量的增加而增加, 分别约为12.5%, 17.5%, 18.3%和28.7% (面积分数), 而Nbss/γ(Nb, X)



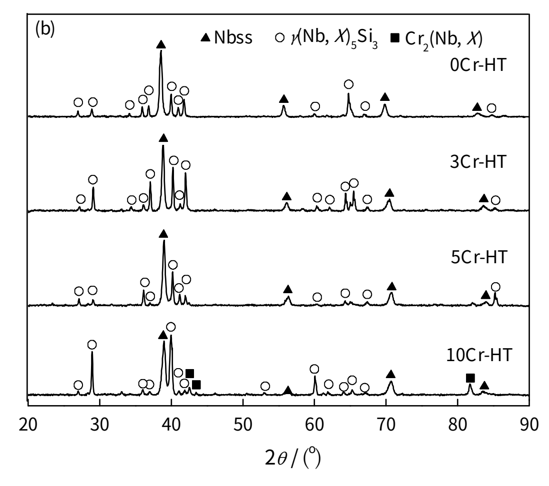


图1 Nb-Si基超高温合金的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of the as-cast (a) and heat-treated (b) Nb-Si based ultrahigh temperature alloys

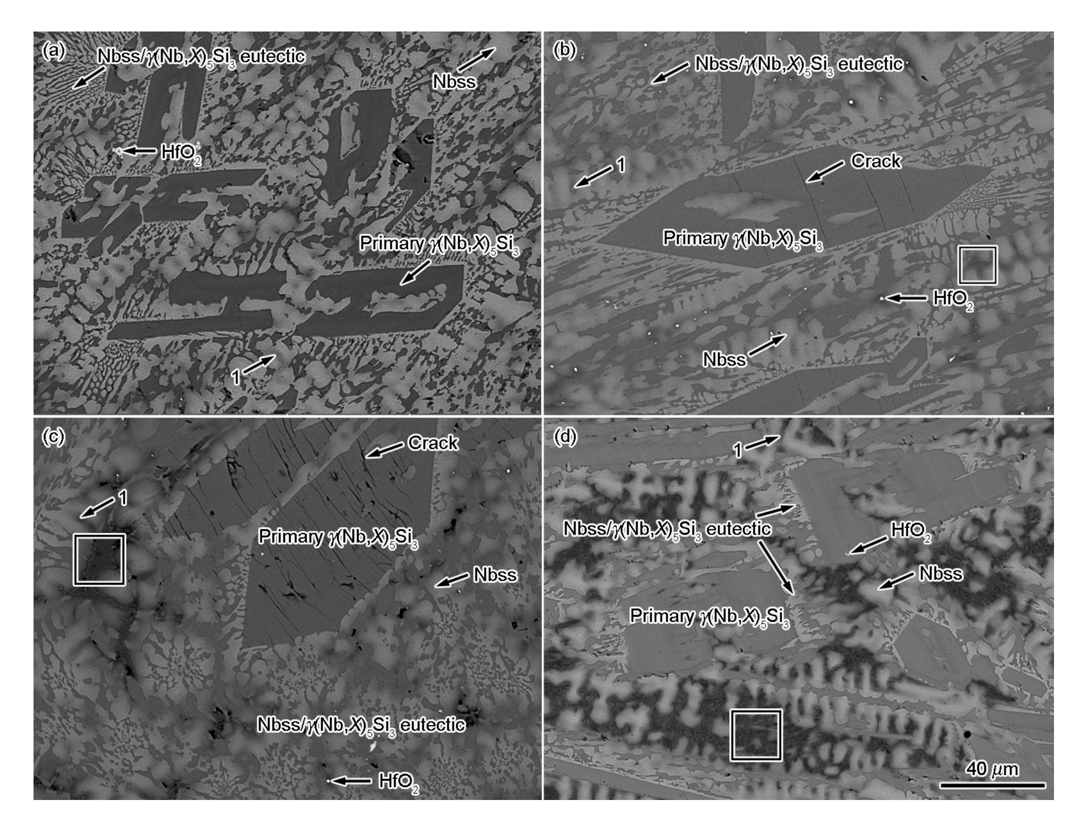
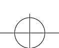


图2 Nb-Si基超高温合金电弧熔炼态组织的BSE像

Fig.2 BSE images of the as-cast Nb-Si based ultrahigh temperature alloys, (a) 0Cr-AC, (b) 3Cr-AC, (c) 5Cr-AC and (d) 10Cr-AC



$_5Si_3$共晶的含量则逐渐降低。添加较低含量的Cr (3%和5%) 使得初生硅化物的尺寸增加, 而当Cr含量增加至10%时, 其尺寸又有所降低。随着合金中Cr含量的增加, Nbss/γ(Nb, X)$_5$Si$_3$共晶胞呈现出被细化的趋势, 且该共晶组织的形貌也发生了较明显的变化, 即当Cr含量≤5%时, 有向耦合性较好的花瓣状共晶转变的趋势, 但当Cr含量增大到10%时, 又变为极不规则的形貌, 如图2所示。值得注意的是, 在3Cr-AC和5Cr-AC合金中一些尺寸较大的六边形初生硅化物内部还可观察到与它们长轴方向垂直的横向裂纹(图2b, c), 而在0Cr-AC和10Cr-AC合金的初生硅化物内部没有观察到裂纹。裂纹的产生可能与具有典型六边形结构的大块初生硅化物与其周围组织之间热膨胀系数的不匹配以及六方晶系中本身较少的滑移系有关。此外, 较大的尺寸也会使其与周围组织之间的协同变形能力变差以致应力集中, 从而导致裂纹的产生。

图3为3Cr-AC, 5Cr-AC和10Cr-AC合金中黑色组织的放大图。由图可见, 该组织为一种低熔点的三相共晶。EDS成分分析结果表明, 该三相共晶中含有较高的Nb, Ti, Si和Cr含量, 其中Cr含量分别达到了13.3%, 16.9%和15.9%。结合XRD分析结果 (图1) 可推断, 该三相共晶应由Nbss, γ(Nb, X)$_5$Si$_3$和Cr$_2$(Nb, X) 构成。由于在3Cr-AC和5Cr-AC合金中该三相共晶的含量较少, 因而在这两种合金的XRD谱中没有发现Cr$_2$(Nb, X) Laves相的衍射峰。显然, 添加Cr是Nbss/γ(Nb, X)$_5$Si$_3$/Cr$_2$(Nb, X) 共晶形成的主要原因, 且较快的凝固速率也会引起Cr元素在剩余液相中的富集, 从而有利于该三相共晶的形成。Guo等[18]在研究Nb-22Ti-16Si-6Cr-3Al-4Hf (原子分数, %) 合金的定向凝固行为时, 在其糊状区的横截面组织中也发现了类似的三相共晶组织。此外, 在本文的4种合金中还可以观察到一种细小的白色颗粒, 经EDS分析确定其为HfO_2, 如图2所示。该颗粒的形成是由于Hf具有较高的活性, 与少量溶解在液相中的氧发生反应而得来。

根据表1的数据可知, Ti、Cr和Al主要固溶在Nbss中, 而Hf和Si则主要存在于硅化物中。随着合金中Cr含量的增加, 其在Nbss和硅化物中的含量也在增加, 且Cr在Nbss和硅化物中的分配比也呈现增加的趋势, 分别约为8, 9和9.4。Nbss中Hf和Si的含量随Cr含量的增加呈降低的趋势; 而硅化物中的Hf含量逐渐增加, Si含量则先减后增。此外, 在Nbss枝晶边缘存在明显的枝晶偏析, 如图2a−d中箭头“1”所指, EDS成分分析发现其具有较高的Ti和Cr含量。



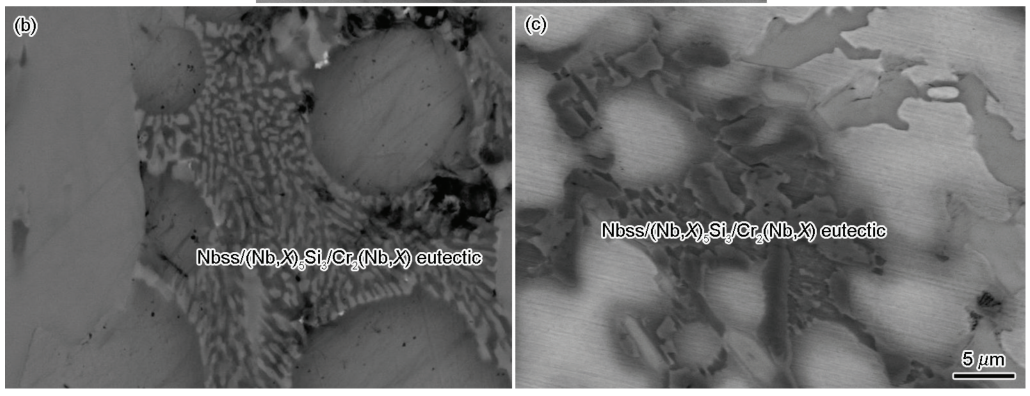


图3 电弧熔炼态Nb-Si基超高温合金中Nbss/(Nb, X)$_5$Si$_3$/Cr$_2$(Nb, X) 共晶的BSE像

Fig.3 BSE images of Nbss/(Nb, X)$_5$Si$_3$/Cr$_2$(Nb, X) eutectic present in the as-cast Nb-Si based ultrahigh temperature alloys, (a) 3Cr-AC, (b) 5Cr-AC and (c) 10Cr-AC

2.2 经1450℃/50 h热处理后的组织

图4为4种Nb-Si基超高温合金经1450℃/50 h热处理后组织的BSE像, 表2给出了热处理后合金中各组成相的成分。由图4可见, 热处理后原电弧熔炼态的Nbss枝晶与典型的共晶组织基本消失, 且合金组织的均匀程度明显提高。其中, 原共晶组织中的颗粒/片状硅化物已经球化长大, 并较均匀地分布在Nbss基体上; 原大块初生硅化物出现明显的溶解现象, 其边界变得较为圆润。此外, 热处理后合金中白色HfO_2颗粒的数量及尺寸均有所增加, 如图4所示。从表1和2中可知, 和热处理前相比, Nbss中Ti和Cr的含量有了明显增加, 而Si含量则有所下降; 硅化物中的Ti含量稍有降低, 而Si含量则有所增加。热处理过程中各元素的重新分布表明, Ti和Cr在Nbss中有着较高的固溶度, 而Si则相反。

结合XRD, BSE和EDS分析结果可知, 0Cr-HT, 3Cr-HT和5Cr-HT合金的组成相均为Nbss (浅灰色基体相) 和γ(Nb, X)$_5$Si$_3$ (暗色相), 如图4a~c所示。值得注意的是, 在后2个合金中不再观察到Cr_2(Nb, *X*), 表明该相为高温亚稳相, 由凝固偏析而形成。结

表1 Nb-Si基超高温合金电弧熔炼态组织中各相的成分

Table 1 Compositions of the phases present in the as-cast Nb-Si based ultrahigh temperature alloys (%, atomic fraction)

Alloy	Phase	Nb	Ti	Si	Hf	Al	Cr
0Cr-AC	Nbss	73.6	19.1	1.8	2.4	3.1	-
	γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$	43.6	13.0	36.3	4.7	2.4	-
3Cr-AC	Nbss	72.2	18.1	1.6	2.2	3.5	2.4
	γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$	42.2	14.8	35.6	4.8	2.3	0.3
5Cr-AC	Nbss	66.9	18.7	1.5	2.2	4.2	4.5
	γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$	41.6	15.3	34.7	5.1	2.8	0.5
10Cr-AC	Nbss	65.6	18.3	1.2	2.1	3.4	9.4
	γ(Nb, *X*)$_5$Si$_3$	40.4	14.2	36.7	5.6	2.1	1.0

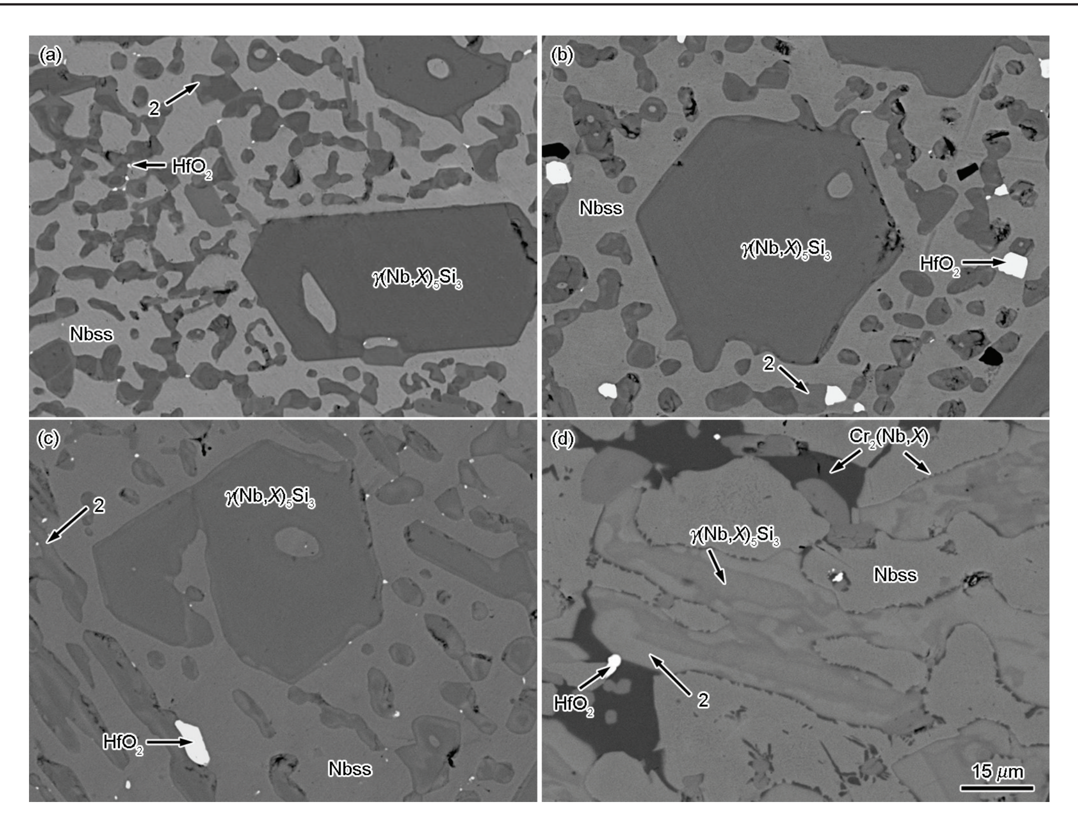
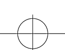


图4 Nb-Si基超高温合金经1450℃/50 h热处理后组织的BSE像

Fig.4 BSE images of the Nb-Si based ultrahigh temperature alloys heat-treated at 1450℃ for 50 h, (a) 0Cr-HT, (b) 3Cr-HT, (c) 5Cr-HT and (d) 10Cr-HT



合EDS分析结果可推断, Cr_2(Nb, *X*) Laves的消失可能是由于热处理过程中Cr元素不断向Nbss内扩散所导致。除Nbss和γ(Nb, *X*)$_5Si_3$之外, 在10Cr-HT合金中还观察到一定数量的黑色相, 经成分分析确定其为Cr_2(Nb, *X*)。该相主要以两种形式存在, 一种为尺寸较大 (约10−20 μm) 的块状, 而另一种则为分布于Nbss内部或Nbss与γ(Nb, *X*)$_5Si_3$界面处的细小颗粒状, 如图4d所示。此外, 结合成分分析结果可得知, 在γ(Nb, *X*)$_5Si_3$块的边缘还存在Ti和Hf的富集区, 如图4a-d中箭头"2"所指, 且该富集区的面积分数随合金中Cr含量的增加而增加。

根据10Cr-HT合金的微观组织可知, 该合金热处理后的Cr_2(Nb, *X*) 块是由原电弧熔炼态下三相共晶中的Cr_2(Nb, *X*) 相在热处理过程中粗化而来, 而细小的Cr_2(Nb, *X*) 颗粒则是在热处理后的冷却过程中从Nbss内部或Nbss与γ(Nb, *X*)$_5Si_3$界面处析出的。EDS分析结果表明, 热处理后Cr在Nbss和γ(Nb, *X*)$_5Si_3$中的分配比明显增加, 其在3Cr-HT, 5Cr-HT和10Cr-HT合金中分别约为13.3, 13.3和11.7, 而在3Cr-AC, 5Cr-AC和10Cr-AC合金中分别约为8, 9和9.4, 但该分配比随合金中Cr含量的增加表现出减小的趋势, 这与电弧熔炼态下的情况刚好相反。结合上述分析可推断, 10Cr-HT合金中Nbss的Cr含量已达到其固溶度, 约为11.7% (表2)。

2.3 室温断裂韧性

对电弧熔炼态下不同Cr含量的合金进行室温断裂韧性测试, 结果如表3所示。室温断裂韧性值K_Q随合金中Cr含量的增加呈降低的趋势, 分别约为13.4, 11.9, 11.8和10.3 MPa·m$^{1/2}$。因此, 添加Cr会降低Nb-Si基超高温合金的室温断裂韧性。图5为4种电弧熔炼态合金断口的SEM像。可见, 合金断面相对比较平坦, 分布着许多亮白色的撕裂棱和少量韧窝 (即Nbss或共晶组织的塑性变形区域), 以及光滑的解理面 (初生硅化物的断裂)。某些区域呈现出冰糖状的断面, 在一些解理面上可看到细而密的台阶, 构成河流状花样。此外, 在合金断面上还可观察到少量的二次裂纹。从试样的断口形貌可得知, 合金的室温断裂模式为脆性准解理断裂。

一方面, 随着Cr含量的增加, 合金中脆性硅化物的含量增加, 而韧性相Nbss和共晶组织的含量则明显降低; 另一方面, Cr含量的增加使得合金中Cr_2(Nb, *X*) 相 (具有低的室温断裂韧性, 约为2−5 MPa·m$^{1/2}$ [19]) 的含量增加, 从而降低了合金的室温断裂韧性。合金的断裂主要是通过 (Nb, *X*)$_5Si_3$等硬颗粒的开裂以及Nbss和共晶组织的塑性变形进行的, 并产生阻力曲线行为。裂纹首先产生于硬颗粒中, 当增大外力

表2 Nb-Si基超高温合金经1450℃/50 h处理后组织中各相的成分

Table 2 Compositions of the phases present in the Nb-Si based ultrahigh temperature alloys heat-treated at 1450℃ for 50 h (%, atomic fraction)

Alloy	Phase	Nb	Ti	Si	Hf	Al	Cr
0Cr-HT	Nbss	70.2	23.2	1.0	2.0	3.6	-
	γ(Nb, *X*)$_5Si_3$	43.0	12.3	37.5	4.9	2.3	-
3Cr-HT	Nbss	63.7	24.5	0.8	1.9	3.8	5.3
	γ(Nb, *X*)$_5Si_3$	41.3	14.8	36.2	4.9	2.4	0.4
5Cr-HT	Nbss	61.7	23.5	0.6	1.5	4.7	8.0
	γ(Nb, *X*)$_5Si_3$	42.3	14.6	35.2	4.7	2.6	0.6
10Cr-HT	Nbss	57.6	24.9	0.4	1.3	4.1	11.7
	γ(Nb, *X*)$_5Si_3$	40.2	13.7	37.4	5.1	2.6	1.0
	Cr_2(Nb, *X*)	27.5	10.0	9.5	3.3	1.7	48.0

表3 电弧熔炼态Nb-Si基超高温合金的室温断裂韧性

Table 3 Room-temperature fracture toughness of the as-cast Nb-Si based ultrahigh temperature alloys

Alloy	0Cr-AC			3Cr-AC			5Cr-AC			10Cr-AC		
Specimen	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
K_Q /MPa·m$^{1/2}$	13.3	14.6	12.3	11.6	12.4	11.7	11.3	11.9	12.2	9.9	11.0	10.0
Average K_Q /MPa·m$^{1/2}$	13.4			11.9			11.8			10.3		

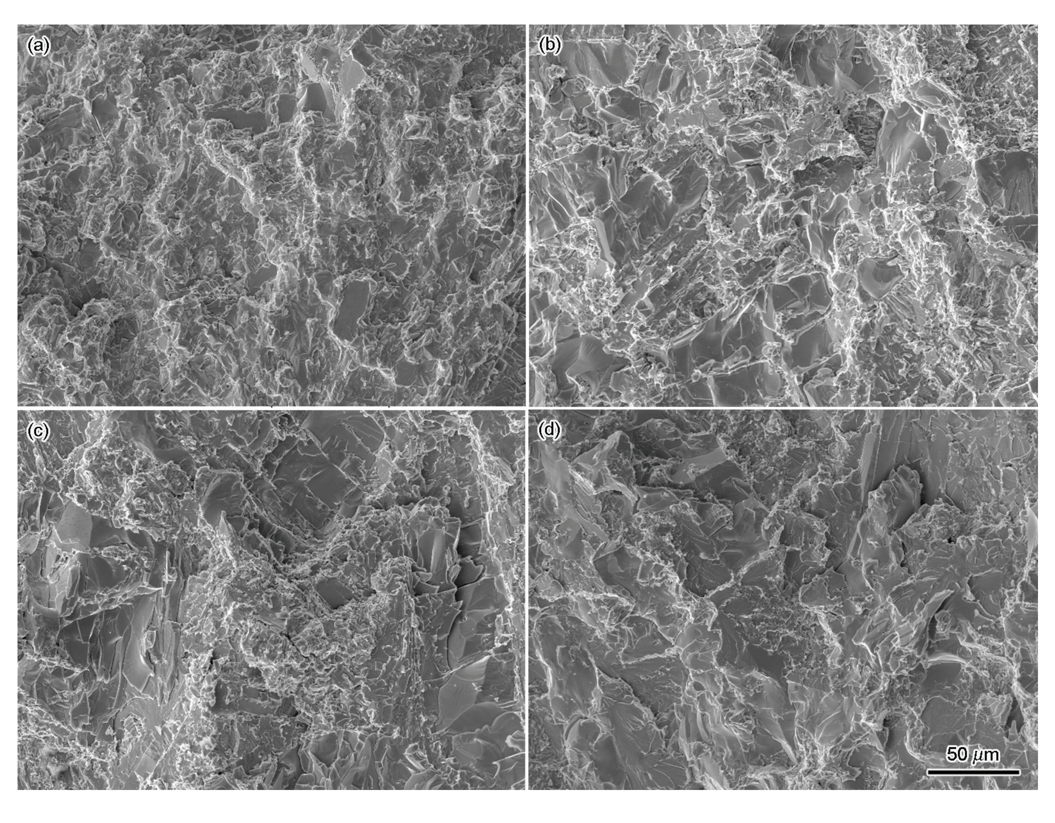


图 5 电弧熔炼态 Nb-Si 基超高温合金的断口形貌

Fig.5 SEM images of the fracture surfaces of the as-cast Nb-Si based ultrahigh temperature alloys, (a) 0Cr-AC, (b) 3Cr-AC, (c) 5Cr-AC and (d) 10Cr-AC

时, 由于 Nbss 和硬颗粒之间的塑性变形不协调, 而在它们的界面处出现应力集中, 这会导致界面分离, 再次产生裂纹。随着外力的进一步增加, 裂纹逐渐向前推进, 直至试样发生断裂。

3 结　论

1. 4 种 Nb-Si 基超高温合金均为过共晶合金。随着 Cr 含量增加, 合金组织发生较为明显的变化。添加 Cr 没有改变硅化物的晶型, 均为 $\gamma(\mathrm{Nb}, X)_5\mathrm{Si}_3$, 但其含量随 Cr 含量的增加而增加, Nbss/$\gamma(\mathrm{Nb}, X)_5\mathrm{Si}_3$ 共晶的含量则逐渐降低。添加 Cr 还促进了 Nbss/$(\mathrm{Nb}, X)_5\mathrm{Si}_3$/$\mathrm{Cr}_2(\mathrm{Nb}, X)$ 三相共晶的形成, 且该共晶的含量随 Cr 含量的增加而增加。

2. 经 1450℃/50 h 热处理后, 原电弧熔炼态的 Nbss 枝晶和典型的共晶组织消失, 且合金组织明显变得均匀。0Cr-HT、3Cr-HT 和 5Cr-HT 合金的组成相均为 Nbss 和 $\gamma(\mathrm{Nb}, X)_5\mathrm{Si}_3$, 而 10Cr-HT 合金中则出现了 Nbss、$\gamma(\mathrm{Nb}, X)_5\mathrm{Si}_3$ 和 $\mathrm{Cr}_2(\mathrm{Nb}, X)$ 的三相平衡组织。

3. 电弧熔炼态下, 合金的室温断裂韧性随 Cr 含量的增加而降低。

参 考 文 献

1 B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao, P. R. Subramanian, A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites, Metall. Mater. Trans. A, **34**, 2043(2003)

2 J. C. Zhao, J. H. Westbrook, Guest Editors, Ultrahigh-temperature materials for jet engines, MRS Bull., **28**(9), 622(2003)

3 M. E. Schlesinger, H. Okamoto, A. B. Gokhale, R. Abbachian, The Nb-Si (Niobium-silicon) system, J. Phase Equilib., **14**(4), 502(1993)

4 B. P. Bewlay, M. R. Jackson, H. A. Lipsitt, The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based in situ composite, Metall. Mater. Trans. A, **27**, 3801(1996)

5 K. S. Chan, The fracture toughness of niobium-based in situ composites, Metall. Mater. Trans. A, **27A**, 2518(1996)

6 J. Geng, P. Tsakiropoulos, G. S. Shao, Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions, Mater. Sci. Eng. A, **441**, 26(2006)

7 K. Zelenitsas, P. Tsakiropoulos, Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behavior of Nb-Ti-Si in situ composites at 800 ℃, Mater. Sci. Eng. A, **416**, 269(2006)

8 J. Geng, P. Tsakiropoulos, G. Shao, A thermo-gravimetric and microstrctural study of the oxidation of $\mathrm{Nbss/Nb_5Si_3}$-based in situ composites with Sn addition, Intermetallics, **15**, 270(2007)

9 K. S. Chan, Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites, Mater. Sci. Eng. A, **329**, 513(2002)

10 T. Thandorn, P. Tsakiropoulos, Study of the role of B addition on the microstructure of the Nb-24Ti-18Si-8B alloy, Intermetallics, **18**, 1033(2010)

11 C. L. Ma, J. G. Li, Y. Tan, Effect of B addition on the microstructures and mechanical properties of Nb-16Si-10Mo-15W alloy, Mater. Sci. Eng. A, **384**, 377(2004)

12 C. L. Ma, J. G. Li, Y. Tan, R. Tanaka, S. Hanada, Microstructure and mechanical properties of Nb/Nb_5Si_3 in situ composites in Nb-Mo-Si and Nb-W-Si systems, Mater. Sci. Eng. A, **386**, 375(2004)

13 J. Geng, P. Tsakiropoulos, G. Shao, A study of the effects of Hf and Sn additions on the microstructure of $Nbss/Nb_5Si_3$ based in situ composites, Intermetallics, **15**, 69(2007)

14 I. Grammenos, P. Tsakiropoulos, Study of the role of Al, Cr and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Hf base alloys, Intermetallics, **18**, 242(2010)

15 W. Y. Kim, I. D. Yeo, T. Y. Ra, G. S. Cho, M. S. Kim, Effects of V addition on microstructure and mechanical property in the Nb-Si alloy system, J. Alloys Compd., **364**, 186(2004)

16 K. Zelenitsas, P. Tsakiropoulos, Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites, Intermetallics, **13**, 1079(2005)

17 CHEN Liqun, GUO Xiping, Effects of Cr content on microstructure and oxidation resistance of Nb-Ti-Si-Cr based ultrahigh-temperature alloy, Transactions of Materials and Heat Treatment, **34**(5), 30 (2013)
(陈丽群, 郭喜平, Cr含量对Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金组织及抗氧化性能的影响, 材料热处理学报, **34**(5), 30(2013))

18 H. S. Guo, X. P. Guo, Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of an integrally directionally solidified Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy, Scripta Mater., **64**, 637 (2011)

19 J. Sha, C. Yang, J. Liu, Toughening and strengthening behavior of an Nb-8Si-20Ti-6Hf alloy with addition of Cr, Scripta Mater., **62**, 859(2010)